

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **108290 B1**
(51) Int.Cl.⁵ A 01 N 31/14

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **93-00516**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **13.04.93**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.04.94 BOPI nr. 4/94

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 66015; 102759

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **Institutul de Cercetări pentru Rafinării și Petrochimie S.A. Ploiești, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Decean Iuonaș Teodor, Dumitru Aurica, Iov Teodor, RO**

(54) Compoziții biocide, conținând derivați de triazină și procedeu de obținere

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la compoziții care pot fi utilizate pentru combaterea dezvoltărilor microbiene, în sisteme apoase, cum ar fi apele de răcire recirculate, fluidele emulsionabile de la prelucrarea metalelor, fluidele de foraj, latexuri de cauciuc, vopsele emulsionate etc. Compoziția este alcătuită din haxahidro-1,3,5-*tris*-(hidroxialchil)-sim-triazină, N, N'-*tetra*-(hidroxialchil)-diaminometan, alcanolamine și hidroxid de sodiu sau potasiu. Procedeu de preparare constă în condensarea paraformaldehidei tehnice, de concentrație 90...98% cu un amestec de

alchilolamine, constituit din 90...99% monoalchilolamină, având formula R - NH₂ și 0,1...3% dialchilolamină, având formula R - NH - R, în care R este o grupă HO - CH₂ - CH₂ - sau HO - CH(CH₃) - CH₂ - la un raport molar formaldehidă/monoalchilolamină de 0,95...0,99 și un raport în greutate amestec alchilolamine/paraformaldehidă de 1,86...2,33 în prezența hidroxidului de sodiu sau a hidroxidului de potasiu, în proporție de 0,1...0,3% față de reactanți, la temperatura de 10...60°C, timp de 2...8 h.

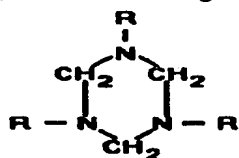
Revendicări: 2

RO 108290 B1

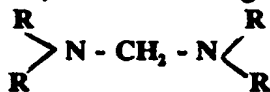
Prezenta invenție se referă la compoziții biocide, conținând derivați de triazină, cu spectru larg de activitate antimicrobiană și la un procedeu de obținere a acestora.

Se cunosc compoziții biocide, din clasa hexahidro-sim-triazinelor dizolvate în diferiți solvenți organici, care utilizează substanța pură. Se știe, de asemenea, că hexahidro-1,3,5-*tris*-(β -hidroxietil)-sim-triazina are activitate antimicrobiană, dar obținerea ei, în stare pură, este dificilă. Se cunosc compoziții biocide, conținând hexahidro-1,3,5-*tris*-(β -hidroxietil)-sim-triazina, în amestec cu formaldehidă, alcool metilic și polimeri formaldehidă-monoetanolamină, care prezintă dezavantajul că pot conduce la formarea de depuneri în sistemele în care se utilizează, impuritățile pe care le conțin influențează negativ stabilitatea și activitatea biocidă a acestora. Se știe că, pentru obținerea hexahidro-1,3,5-*tris*-(β -hidroxietil)-sim-triazinei se utilizează ca materie primă monoetanolamină pură și paraformaldehidă, de mare puritate. Prin utilizarea, ca materie primă, a paraformaldehidei tehnice, conținând impurități cu caracter acid se favorizează în reacție cu aminele primare formarea de polimeri inactivi biologic.

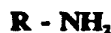
Compoziția biocidă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că este constituită din 70...79% în greutate hexahidro-1,3,5-*tris*-(hidroxialchil)-sim-triazină, având formula generală:



0,1...3% în greutate N,N'-*tetra*-(hidroxialchil)-diamino metan, având formula generală:



0,5...4% în greutate alcanol amină, având formula generală:



în care R este gruparea HO - CH₂ - CH₂ - sau HO - CH(CH₃) - CH₂ - 0,1...0,3% în greutate hidroxid de sodiu, sau hidroxid de potasiu și 18...29% în greutate apă.

Procedeul pentru realizarea compoziției biocide, conform invenției, constă în condensarea paraformaldehidei tehnice de concentrație 90...98% cu un amestec de alchilolamine, constituit din 90...99% monoalchilolamină având formula R - NH₂ și 0,1...3% dialchilolamină având formula R - NH - R, în care R este HO - CH₂ - CH₂ - sau HO - CH(CH₃) - CH₂ la un raport molar formaldehidă/monoalchilolamină de 0,95...0,99 și un raport în greutate amestec alchilolamină/paraformaldehidă de 1,86...2,33 în prezența hidroxidului de sodiu sau a hidroxidului de potasiu în proporție de 0,1...0,3% față de reactanți, la temperatură de 10...60°C, timp de 2...8 h, când se obține un fluid limpede, galben-roșcat, cu miros specific.

Compozițiile biocide și procedeul de obținere conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- au un spectru larg de activitate antimicrobiană, la doze mici sub 150 ppm;

- utilizarea unor catalizatori alcalini și a unui ușor exces de monoalcanolamine permite obținerea unui produs stabil evitându-se formarea de polimeri inactivi biologic, precum și scurtarea duratei procesului, prin eliminarea fazelor de purificare;

- se obțin din materii prime accesibile;

- sunt solubile în apă;

- se pot utiliza pentru tratarea apelor de răcire recirculate, a emulsiilor de ungere și răcire, la prelucrarea metalelor, a fluidelor de foraj, precum și în alte sisteme apoase, ca latexurile de cauciuc, vopsele emulsionate etc., care necesită combaterea dezvoltărilor microbiene;

- sunt compatibile cu alte tipuri de biocizi;

- sunt lipsite de toxicitate;

- se pot utiliza în medii neutre sau bazice.

Se dau, în continuare, trei exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un reactor de sticlă, de 500 ml, se introduce un amestec de etanolamine, constituit din 183 g etanolamină și 3 g dietanolamină, 3 g soluție apoasă 30% de hidroxid de sodiu și apoi, treptat, 94 g paraformaldehidă tehnică, de concentrație 96%, astfel încât temperatura să nu depășească 50°C, timp de 2 h. Se mai menține la

50...60°C, timp de 2 h, când se obțin 282,7 g compoziție biocidă, conform invenției, un fluid limpede, galben-roșcat, cu miros specific, constituit din 76,75% hexahidro-1,3,5-*tris*-(2-hidroxietyl)-sim-triazină, 1,15% N,N'-*tetra*-(2-hidroxietyl)-diaminometan, 0,5% etanolamină, 0,3% hidroxid de sodiu și 21,3% apă.

Exemplul 2. Intr-un reactor de sticlă, de 500 ml, se introduce un amestec de izopropanolamine constituit din 225 g izopropanolamină și 6 g diizopropanolamină, 3 g soluție apoasă 20% de hidroxid de potasiu și apoi, treptat, 90 g paraformaldehidă tehnică de concentrație 96,2%, astfel, încât temperatura să nu depășească 50°C, timp de 2 h. Se mai menține la 60°C, timp de 2 h, când se obțin 324,5 g compoziție biocidă, conform invenției, un fluid limpede, galben-roșcat, cu miros specific constituit din 76,5% în greutate hexahidro-1,3,5-*tris*-(2-hidroxietyl)-sim-triazină, 1,85% în greutate N,N'-*tetra*-(2-hidroxietyl)-diaminometan, 3,4% în greutate izopropanolamină, 0,25% în greutate hidroxid de potasiu și 18% în greutate apă.

Exemplul 3. Intr-o autoclavă emailată, de 1600 l, se introduce un amestec de etanol-

amine constituit din 940 kg etanolamină și 25 kg dietanolamină, 15 kg soluție apoasă 30% de hidroxid de sodiu și apoi treptat 472 kg paraformaldehidă tehnică, de concentrație 96%, astfel încât temperatura să nu depășească 50°C, timp de 2 h. Se mai menține, la 60°C, timp de 3 h, când se obțin 1452 kg compoziție biocidă, conform invenției, un fluid limpede, galben-roșcat, cu miros specific constituit din 75,65% hexahidro-1,3,5-*tris*-(2-hidroxietyl)-sim-triazină, 1,75% N,N'-*tetra*-(2-hidroxietyl)-diaminometan, 1,55% etanolamină, 0,3% hidroxid de sodiu și 20,75% apă.

Compozițiile biocide, conform prezentei invenții, ilustrate prin exemplele de realizare, menționate, au fost testate în ceea ce privește activitatea antimicrobiană astfel:

- activitatea antibacteriană s-a determinat pe tulpini bacteriene test, prin metoda difuzimetrică de însămânțare sectorială, în agar nutritiv și incubare, la 35°C, timp de 24 h, s-a exprimat în mg/l, reprezentând concentrația minimă de inhibare redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Activitatea antibacteriană a compozițiilor biocide, conform invenției

Tulpini bacteriene test	Concentrația minimă de inhibare, mg/l		
	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3
<i>Bacillus cereus</i>	70	80	80
<i>Aeromonas sp.</i>	100	120	110
<i>Pseudomonas sp.</i>	100	130	100

- activitatea antifungică s-a determinat pe un amestec de tulpini test, de ciuperci microscopice, prin aceeași metodă, prin incu-

bare, timp de 5 zile, la 25°C și s-a exprimat în mg/l, reprezentând concentrația minimă de inhibare, redată în tabelul 2.

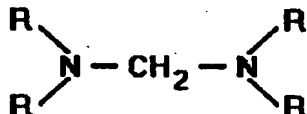
Tabelul 2

Activitatea antifungică a compozițiilor biocide, conform invenției

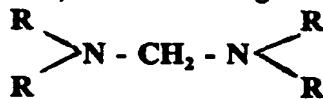
Tulpini test de ciuperci microscopice	Concentrația minimă de inhibare, mg/l		
	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3
<i>Aspergillus sp.</i>	1200	1400	1200
<i>Renicillium sp.</i>	1200	1400	1200
<i>Fusarium sp.</i>	1200	1400	1200

Revendicări

1. Compoziții biocide, caracterizate prin aceea că sunt constituite din 70...79% în greutate hexahidro-1,3,5-*triazin*-(hidroxialchil)-sim-triazină, având formula generală:



0,1...3% în greutate N,N'-*tetra*-(hidroxialchil)-diaminometan, având formula generală:



0,5...4% în greutate alcanolamină, având formula generală:



În care R este o grupă HO-CH₂-CH₂- sau HO-CH(CH₃)-CH₂-, 0,1...0,3% în greutate

hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu și 18...29% în greutate apă, care se prezintă sub forma unui fluid limpede, de culoare galben-roșcat, cu miros specific.

2. Procedeu de preparare a compoziției biocide, caracterizat prin aceea că se condensează paraformaldehidă tehnică, de concentrație 90...98% cu un amestec de alchiloamine constituit din 90...99% monoalchiloamină, având formula R-NH₂ și 0,1...3% dialchiloamină, având formula R-NH-R, în care R este o grupă HO-CH₂-CH₂- sau HO-CH(CH₃)-CH₂- la un raport molar formaldehidă/moalchilolamină de 0,95...0,99 și un raport în greutate amestec alchiloamine/paraformaldehidă de 1,86...2,33, în prezența hidroxidului de sodiu sau a hidroxidului de potasiu în proporție de 0,1...0,3% față de reactanți, la temperatura de 10...60°C, timp de 2...8 h.

Președintele comisiei de examinare: biolog Nicolin Nicola

Examinator: ing. Cornelia Orășeanu

